

## 論文

# 4種類の異なる色素を用いたフォトポリマーにおける回折格子の安定性の比較

土田恵一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>電気電子システム工学科 (Department of Electrical Engineering, Nagaoka National College of Technology)

## STABILITY OF HOLOGRAPHIC GRATINGS RECORDED ON PHOTOPOLYMER USING FOUR DIFFERENT DYES

Keiichi TSUCHIDA<sup>1</sup>

### Abstract

In this study, stability of holographic gratings recorded in four photopolymer films with different dyes was experimentally examined. Also, dye concentration was optimized to get high diffraction efficiency. Each film contains triethanolamine and acrylamide in polyvinyl alcohol matrix, and one type of dye: eosin Y, methyl violet, rhodamine B or rose bengal. Dye concentrations were adjusted so that transmittances of the four films 60  $\mu$  m thick were approximately 94%. The photopolymer films were exposed by two intersecting beams of a YVO laser at 532 nm to form holographic grating with spatial frequency of 653 line/mm until the diffraction efficiency reached its maximum. The power of each recording beam was 10 mW, and its diameter was 2.25 mm each.

Diffraction efficiency was measured using a YVO laser beam for the recorded films undergoing either 300 sec reconstruction or 5-day dark storage. The photopolymer film containing eosin Y showed the best stability both for a 300 sec reconstruction and for 5-day storage. Regarding optimization of dye concentration, the diffraction efficiencies of more than 60 % were obtained when an amount of eosin Y is between 1 mg and 50 mg, which was solved in 9.1 % polyvinyl alcohol aqueous solution of 110 g.

**Key Words :** *holography, recording material, photopolymer, optical storage, dye*

### 1. はじめに

ホログラフィは光の波面を記録し再生する技術であり、ホログラフィを用いた技術は以前から多く提案されている。例えば、大容量の光メモリやHOE (Holographic Optical Element)、さらにはアナログ的な画像処理光学系など数多く挙げられる。しかし、これらの技術は実用化されたものが非常に少な

い。そのひとつの原因は現在用いられているホログラムの記録材料の開発が遅れていることである。

現在用いられているホログラムの記録材料としては、光学結晶、銀塩乾板、そしてフォトポリマーが挙げられる。光学結晶は記録内容の書き換えと体積的な高密度記録が可能であるという優れた特長を有している。しかし、高価であることが欠点である。銀塩乾板は感度が高く長期に渡り安定した記録の保存が

可能である。しかし、露光後に現像・定着といった湿式の処理が必要なため、産業界への応用は難しい。そして、フォトポリマーは記録内容の書き換えは不可能であるが、低コストかつ取り扱いが容易で、1回のみ記録を行う読み出し専用のメモリやHOEへの応用に適している。そのため、フォトポリマーは産業界への応用が期待される記録材料である<sup>1-4)</sup>。しかし、これらの応用と実現するためには、ホログラム記録後の再生と時間経過による安定性が必要である。

本研究では、PVA(Poly Vinyl Alcohol)を母体とし、色素、アクリルアミド、トリエタノールアミンを含むフォトポリマーを研究対象としている。ホログラムの記録時には、フォトポリマー上にレーザ光が照射され、干渉縞が生じる。干渉縞の明部では、色素が光を吸収して励起する。そして、励起された色素はトリエタノールアミンと反応してラジカルを生じ、モノマーであるアクリルアミドの重合、すなわちポリマー化を引き起こす。その結果、干渉縞の明部では屈折率が高くなり、干渉縞の光強度分布が屈折率変化による回折格子として記録される。このような記録機構を考えたとき、色素が回折格子形成に大きな影響を与えると考えられる。そこで、本研究では4種類の異なる色素、すなわちエオシンY、メチルバイオレット、ローダミンB、ローズベンガルを色素として選定した。何故ならば、これらの色素は記録光である波長532nmのYVOレーザ光を吸収するためである。これらの4種類の異なる色素を含むフォトポリマーを作製した。また各色素を含むフォトポリマーの名前はエオシンYの場合フィルムEY、メチルバイオレットの場合フィルムMV、ローダミンBの場合フィルムRh、ローズベンガルの場合フィルムRoと呼ぶ。波長532nmにおける透過率が約94%になるように各色素の添加量を調整した。そして、製作した4種類のフォトポリマーについて、ホログラム記録後の回折効率の安定性について調査した。具体的には、4種類のフォトポリマーに波長532nmの2本の交差するYVOレーザにより回折格子を記録した。そして、ホログラム記録後に300secの再生と5日間暗所に保存した後に再生を行い、回折効率の時間的な変動をYVOレーザにより測定した。その結果から、フィルムEYが最も回折効率の減少が少ないことがわかった。更に、高い回折効率を得るために、エオシンYの濃度を最適化した。

## 2. フォトポリマーの作製と露光時間の決定

### 2.1 色素添加量の変化による振幅透過率の調整

フォトポリマーは母体であるPVA膜とその中に含

まれるモノマーであるアクリルアミド、プロモーターであるトリエタノールアミン、増感剤である色素から構成される。モノマーは可視光のレーザ光の照射では重合することが出来ない。フォトポリマーフィルム中で、色素は可視光のレーザ光を吸収し、モノマーの重合に重要な役割を演じる。本研究では、ホログラム記録と再生に波長532nmのグリーンレーザを用いる。そのため、我々は波長532nmに吸収を有する4種類の色素を選定した。その4種類の色素はエオシンY、メチルバイオレット、ローダミンB、ローズベンガルである。また各色素を含むフォトポリマーの名前はエオシンYの場合フィルムEY、メチルバイオレットの場合フィルムMV、ローダミンBの場合フィルムRh、ローズベンガルの場合フィルムRoと呼ぶ。

フィルムは以下の手順により作製した。最初にPVA10gを蒸留水100gに溶かしてPVA水溶液を作成した。次に他の薬品をPVA水溶液に溶解させた。作製した溶液は3cm×5cmのガラス基板に注ぎ、室温で1週間乾燥させた。作製したフィルムは酸化防止と表面に傷ができることを防ぐために、薄いポリマーフィルムによりコーティングした。全てのフィルムの厚さは60μmであった。

フィルムに含まれる各色素の量はホログラム記録特性を左右する重要なパラメータとなる。異なる4種類の色素を含むフォトポリマーフィルムを同条件で比較する必要がある。そのため、波長532nmにおける各フィルムの吸収率が等しくなるように、各色素の濃度を調整した。もし、色素の濃度が高すぎる場合、記録光はフィルムの表面付近で吸収されてしまう。逆に色素の濃度が低すぎる場合、記録に十分な吸収が得られない。このことから、記録に適切な

表-1 作製したフィルム名と化学薬品の調合量

フィルム名	水	PVA	色素	アクリルアミド	トリエタノールアミン
フィルム EY	100g	10g	エオシンY: 1mg	10g	10ml
フィルム MV	100g	10g	メチルバイオレット: 1mg	10g	10ml
フィルム Rh	100g	10g	ローダミンB: 1mg10g	10g	10ml
フィルム Ro	100g	10g	ローズベンガル: 5mg	10g	10ml

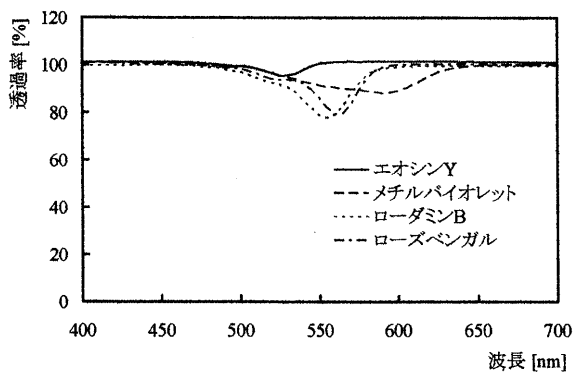


図-1 作製したフィルムのスペクトル

色素濃度が存在することがわかる。本実験では、各フィルムの波長532nmにおける透過率が約94%になるように色素の量を調整した。表-1に作製したフィルム名と化学薬品の調合量を示す。色素の量はフィルムRoについては5mg, 他のフィルムについては1mgであった。表-1に示した処方により作製した各フィルムのスペクトルを図-1に示す。各フィルムの吸収のピークはフィルムEYでは530 nm, フィルムMVでは590nm, フィルムRhでは550nm, そしてフィルムRoでは560nmであった。

## 2.2 露光時間決定のホログラム記録再生光学系

本研究では、異なる4種類のフィルムに対して再生と保存の安定性の比較を行う。露光時間に対する各フィルムのホログラム記録特性は異なるため、その記録特性を測定し、適切な露光時間をあらかじめ設定する必要がある。そのために、用いた光学系を図-2示す。フィルムは波長532nmの2本のYVOレーザー光により露光された。2本のレーザー光の光路は等しくなるように調整された。フィルム上で2本のレーザー光の光強度比は1:1とし、1本あたりのレーザー光強度は10mWとした。また、レーザー光の直径は2.25mmであった。露光を行っている間、回折光は波長633nmのHe-Neレーザー光により再生された。そして、その回折光強度はパワーメータと記録計により記録した。He-Neレーザー光の入射角はBraggの回折条件を満たした $13^\circ$ とした。

## 2.3 フォトポリマーの露光時間-回折効率特性

回折効率は露光時間に対する関数として測定された。測定結果を図-3に示す。回折効率は短い露光時間において急速に増加する。そして、ピークに達した後、緩やかに減少する。ピークに達するまでの時間はフィルムEYでは30sec, フィルムMVでは50sec, フィルムRhでは100sec, そしてフィルムRoでは30secであっ

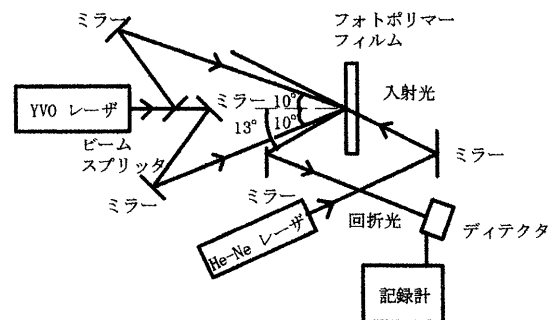


図-2 ホログラム記録と再生に用いた光学系

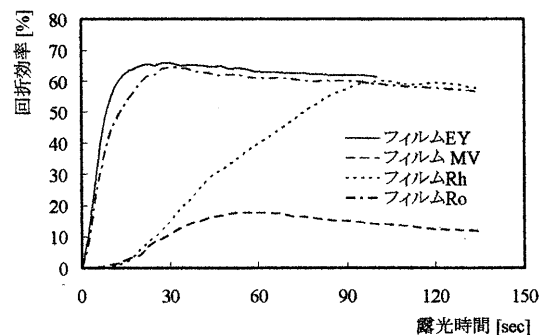


図-3 各フィルムの露光時間-回折効率特性

た。露光量が少ない状態では回折効率は増加する。なぜならば、多数の未反応のモノマーがフィルム中に存在するためである。一方、露光量が多い状態では、未反応のモノマーが既に重合しており、回折効率は安定した状態である。未反応のモノマーが重合することによる影響を少なくするため、ホログラムの露光時間は回折効率がピークに達するまでの露光時間とした。よって、各フィルムの露光時間はフィルムEYでは30sec, フィルムMVでは50sec, フィルムRhでは100sec, そしてフィルムRoでは30secに設定した。

## 3. ホログラム再生と保存の安定性の評価

レーザー光によるホログラム再生と暗所における保存に対する回折効率の安定性を評価した。レーザーによる再生による影響に関して、回折効率はホログラム露光が終了した直後から300sec間測定された。暗所における保存の影響に関して、回折効率は露光から5日後に測定された。

露光後の時間的な回折効率の安定性を評価するた

表-2 記録直後の回折効率と5日間暗所で保存した後の回折効率

フィルム名	記録直後の回折効率	5日間暗所保存後の回折効率	回折効率低下率
Film EY	74%	58%	22%
Film MV	35%	17%	51%
Film Rh	59%	38%	32%
Film Ro	69%	42%	42%

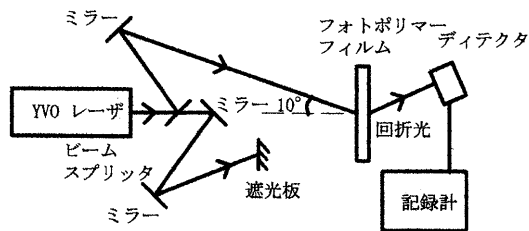


図-4 回折効率の評価に用いたホログラム再生光学系

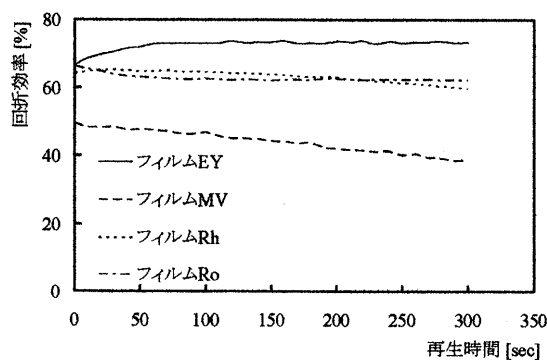


図-5 4種類のフォトポリマーの再生光時間-回折効率特性

め、図-4 に示す光学系を用いた。記録に用いた2本の波長532nmのレーザ光のうちの1本を再生に用いた。レーザ光強度は10mWであり、その直径は2.25mmであった。その回折光強度はパワーメータと記録計により記録した。図-2 に示すHe-Neレーザによる再生はこれらの実験には用いなかった。

### 3.1 300sec再生による回折効率の影響

図-5に4種類のフォトポリマーの再生光時間に対する回折効率特性を示す。再生時間0secにおける再生開始時の回折効率はフィルムEYでは66 %、フィルムMVでは45 %、フィルムRhでは64 %、そしてフィルムRoでは66 %であった。フィルムMVを除くフィルムの初期回折効率はおおよそ65%であるが、フィルムMVの初期回折効率は他のフィルムよりも低い値である。

300sec再生した後の回折効率はフィルムEYでは73 %、フィルムMVでは39 %、フィルムRhでは60 %、そしてフィルムRoでは62 %であった。フィルムEYの回折効率は再生時間の増加につれてわずかながら増加している。一方、他のフィルムの回折効率は再生時間の増加につれて減少している。

### 3.2 5日間保存による回折効率の影響

表-2 に記録直後の回折効率と5日間暗所で保存した後の回折効率を示す。なお、回折効率低下率は以下の式(1)により求めた。

$$\text{回折効率低下率} = (\text{記録直後の回折効率} - \text{5日間暗所保存後の回折効率}) / \text{記録直後の回折効率} \quad (1)$$

回折効率低下率が高い値であれば、5日間の保存による回折効率が大きく低下することを意味する。表-2より、全てのフィルムの回折効率は5日間の保存で低下することがわかる。回折効率の低下はフィルムの種類により大きく依存する。フィルムMVの回折効率の低下は他のフィルムの回折効率よりはるかに大きい。更に、フィルムMVの記録直後の回折効率は最も低い。一方、フィルムEYの回折効率の低下は22%であり最も小さい。そして、記録直後の回折効率は74%であり最も高い値である。

### 3.3 考察

図-5 と表-2 より、フィルムMVの回折効率は他のフィルムの回折効率より低いことがわかる。回折効率の値は重合に必要な時間とモノマーの拡散に必要な時間の比により決まると考えられる。この重合に必要な時間と拡散時間は参考文献<sup>5-8)</sup>に定義されている。多くの研究者がフォトポリマーフィルムの重合-拡散モデルについて研究を行っている<sup>9,10)</sup>。重合-拡散モデルでは、干渉縞の暗部から干渉縞の明部へモノマーが拡散して重合する。拡散したモノマーの重合は回折格子形成に対して重要な役割を演じる。もし、重合に必要な時間が拡散に必要な時間よりも短い場合、モノマーは干渉縞の明部に移動する前に重合してしまう。よって、結果として生じる回折格子の屈折率変調度は小さくなり、回折効率は高い値まで増加しない。

フィルムMVはこのような状況であると考えられる。300sec再生による回折効率の影響について、フィルムEY以外の回折効率は再生時間の増加につれてわず

かながら減少している.このような回折効率の減少は未反応のモノマーにより生じると考えられる.フィルムがレーザビームにより均一に照射されると,フィルム中に残存する未反応のモノマーが重合する.干渉縞の暗部の重合は回折格子の屈折率変調を小さくする.更に,2.3節の図-3より,露光時間以上に露光を行うと,回折効率がわずかながら減少していくことがわかる.これら2つの事象は再生を行う場合,回折効率が減少することを支持する.

ところで,フィルムEYの回折効率は再生時間の増加につれて上昇している.このフィルムでは,30secの露光時間では回折効率のピークまで達しなかったと考えられる.もし,露光を行った後干渉縞の明部に多数のモノマーが残っている場合,再生時に残存モノマーが重合することにより回折効率は増加する.実験結果に残存モノマーの影響が見出されるため,この影響を排除した再実験が必要である.

5日間保存による回折効率の影響について,表-2から全てのフィルムの回折効率が低下することがわかる.現在,これらの回折効率の減少について,明快な説明が考えられない.可能性は非常に低い,が,PVAとポリアクリルアミド間で水分の移動が生じ,その結果回折効率が低下する.あるいは,もし未反応モノマーがフィルム中に均一に残存し,光照射があれば回折効率は減少する.しかし,この事象は暗所保管と関係が無く,回折効率低下の説明にはならない.あるいは,ホログラムを再生する時の光学系配置に偏差が生じて,予想しない回折効率の低下を生じた可能性がある.

#### 4. フィルムEYの色素濃度最適

前章では,4種類の異なるフィルムについて回折効率の時間的な安定性について検討した.その結果,フィルムEYがホログラフィックメモリの記録材料として適当であることがわかった.本章では,フィルムEYの色素濃度を最適化について記述する.

フィルムは2.1節に記述した方法と同じ方法で製作した.実験では,フィルムの色素濃度を0.1mgから3gまで変化させた.回折格子は図-2に示す光学系により記録と再生を行った.記録に用いたレーザ光の直径と光強度は2.2節のそれと同じである.

図-6に露光時間に対する回折効率特性を示す.回折効率の時間的な増加は色素濃度に強く依存する.回折効率が最大に達するまでの露光時間を $t_{\max}$ と定義する.すると,色素の量が1mgのとき, $t_{\max}$ は40secである.10mg以下の量で色素量を増加させると, $t_{\max}$ は

短くなる.これは色素分子数が増加したことにより重合速度が促進され,回折格子形成の速度が増加したためである.

このような重合速度と回折格子形成の関係は $t_{\max}$ により説明できる.ここで,色素量が10mg以上の場合, $t_{\max}$ は長くなる.これは波長532nmの光が色素に吸収され,フィルム内部の記録光強度が減衰するためである.よって,回折効率が定常状態に達するまでの重合速度は遅くなる.

図-6より,回折効率の最大値である最大回折効率は色素濃度に依存することがわかる.図-7は色素量をパラメータとした最大回折効率を示す.この図より,色素量5mgのとき回折効率は67%となり,最も高い値である.更に,色素量が1mgから50mgの範囲では回折効率が60%を超えており,ほぼ色素濃度に依存しないことがわかる.著しく色素濃度が低い場合,回折効率は低い.この理由は色素濃度が低すぎるために,重合するモノマーが少ないためである.

一方,著しく色素濃度が高い場合にも,回折効率は低い.この理由は重合を引き起こす記録光が色素により大きく吸収されるためである.

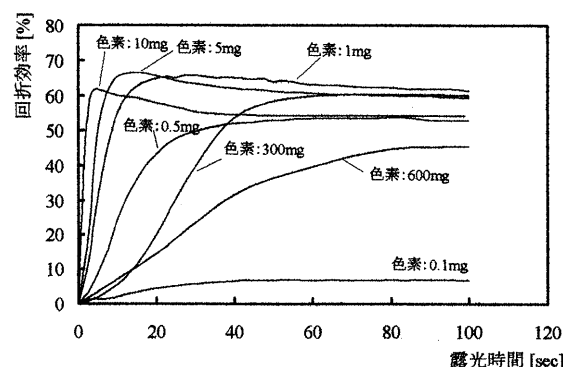


図-6 フィルムEYの濃度をパラメータとした露光時間-回折効率特性

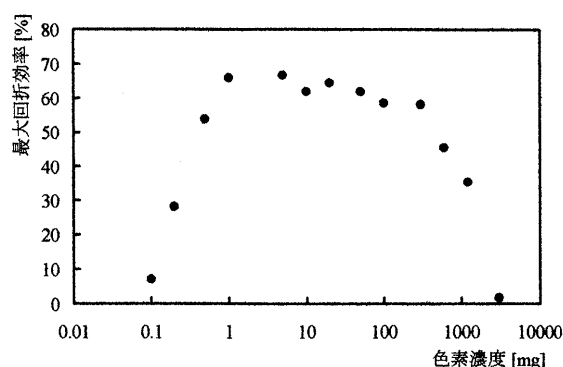


図-7 色素量をパラメータとしたフィルムEYの最大回折効率

## 5. まとめ

本研究では、フォトポリマーに記録した回折格子の再生と暗所保管に関する回折効率の評価を行った。実験結果はフィルムEYが他のフィルムよりも回折効率の安定性に優れることを示した。そして、高い回折効率を得ることを目的としてフィルムEYの色素濃度の最適化を行った。その結果、色素量は1mgから50mgまでの範囲で高い回折効率を得ることがわかった。また、最大の回折効率は67%であり、そのフィルムの色素量は5mgであり、露光時間は13secであった。

## 参考文献

- 1) Murase: Holographic Recording by  $\text{Fe}^{3+}$ -Sensitized Photopolymerization, *Electronics and communications in Japan*, 58-c(11), pp.132-138, 1975.
- 2) Sergio Calixto: Dry polymer for holographic recording, *Appl. Opt.*, 26, 1987, pp.3904-3910, 1987.
- 3) S. Blaya, L. Carretero, R. Mallavia, A. Fimia, R. F. Madrigal, M. Ulibarrena, and D. Levy: Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording, *Appl. Opt.*, 37, pp.7604-7610, 1998.
- 4) M. Ushamani, K. Sreekumar, C. S. Kartha, and R. Joseph: Fabrication and characterization of methylene-blue-doped polyvinyl alcohol-polyacrylic acid blend for holographic recording, *Appl. Opt.*, 43, pp.3697-3703, 2004.
- 5) W. S. Colburn and A. K. Haines: Volume Hologram Formation in Photopolymer Materials, *Appl. Opt.*, 10, pp.1636-1641, 1971.
- 6) B. L. Booth: Photopolymer material for holography, *Appl. Opt.*, 14, pp.593-601, 1975.
- 7) V. L. Colvin, R. G. Larson, A. L. Harris, and M. L. Schilling: Quantitative model of volume hologram formation in photopolymers, *J. Appl. Phys.* 81, pp.5913-5923, 1997.
- 8) C. Neipp, S. Gallego, M. Ortuno, A. Marquez, M. L. Alvares, A. Belendez and I. Pascual: First-harmonic diffusion-based model applied to a polyvinyl-alcohol-acrylamide-based photopolymer, *J. Opt. Soc. Am. B*, 20, pp.2052-2060, 2003.
- 9) S. Wu and E. N. Glytsis: Holographic grating formation in photopolymers: analysis and experimental results based on a nonlocal diffusion model and rigorous coupled-wave analysis, *J. Opt. Soc. Am. B*, 20, pp.1177-1188, 2003.
- 10) F. T. O'Neill, J. R. Lawrence, and J. T. Sheridan: Comparison of holographic photopolymer materials by use of analytic nonlocal diffusion models, *Appl. Opt.*, 41, pp.845-851, 2002.

(2008. 1. 21. 受付)